

**Water-purifying porous oil and/or fat absorbent - is impregnated with organic silane and contains given open pore proportion**

**Patent Assignee:** DYNAMIT NOBEL AG

**Inventors:** FISCHER P; GROH R; VAHLENSIEC H J

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 3113227	A	19821021				198243	B

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 3113227 A ( 19810402)

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 3113227	A		12		

#### Abstract:

DE 3113227 A

New oil- and fat-absorbent consists of shaped bodies having total density below 1, impregnated with alkyl- and/or phenyl-and/or organo-functional silanes and contg. at least 20% open pores. Open pore proportion is at least high enough for the total body to have density above 1 after filling the open pores with the fats or oils.

The absorbents are used for purifying oil- and/or fat-contaminated waters, e.g. waste waters from the metal-industry or mechanical engineering. The charged absorbents sink below water surface and are easily sepd. and processed.

Derwent World Patents Index

© 2002 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 3542558

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

(11) DE 31 13 227 A 1

(51) Int. Cl. 3:

C 09 K 3/32

B 01 J 19/04

C 02 F 1/28

B 01 D 17/02

(21) Aktenzeichen: P 31 13 227.8

(22) Anmeldetag: 2. 4. 81

(43) Offenlegungstag: 21. 10. 82

(71) Anmelder:

Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf, DE

(72) Erfinder:

Vahlensieck, Hans-Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 7867 Wehr,  
DE; Fischer, Peter; Groh, Reiner, Dipl.-Chem. Dr., 7888  
Rheinfelden, DE

## (54) Ölabsorptionsmittel zur Wasserreinigung

Die vorliegende Erfindung behandelt ein neues Absorptionsmittel für Öle und Fette. Dieses neue Absorptionsmittel ist wie die bekannten Mittel porös und besitzt eine große Oberfläche. Es muß jedoch noch folgende Bedingungen erfüllen: seine Gesamtdichte soll kleiner als 1 sein und der Anteil an offenen Poren soll mindestens 20% betragen. Weiterhin muß das Mittel mit Alkyl- und/oder Phenyl- und/oder organofunktionellen Silanen imprägniert sein. Aufgrund dieser Behandlung und der beanspruchten physikalischen Eigenschaften schwimmt das Absorptionsmittel im unbeladenen Zustand auf der Oberfläche von Wasser und sinkt unter, nachdem es mit Ölen oder Fetten beladen ist. Das neue Absorptionsmittel eignet sich besonders gut zum Reinigen von fett- oder ölhaltigen Abwässern in der Metall- und Maschinenindustrie.

(31 13 227)

DE 31 13 227 A 1

DE 31 13 227 A 1

- 1 -

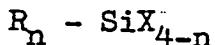
Troisdorf, den 20.3.1981

OZ: 81016 (3040) Dr.Sk/Ce

1 Patentansprüche:

1. Absorptionsmittel für Öle und Fette auf der Basis von porösen Stoffen mit großer Oberfläche, gekennzeichnet als Formkörper mit einer Gesamtdichte, die kleiner als 1 ist, die mit Alkyl- und/oder Phenyl- und/oder organofunktionellen Silanen imprägniert sind und einen Anteil von mindestens 20 % an offenen Poren besitzen, wobei der Anteil dieser Poren mindestens so groß sein muß, daß der Gesamtkörper nach Auffüllen der offenen Poren mit den Fetten oder Ölen eine Dichte besitzt, die größer als 1 ist.

2. Absorptionsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Alkylsilanen der allgemeinen Formel



imprägniert ist, wobei R für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen und X für ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe oder eine Alkoxigruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht und n Werte zwischen 1 und 3 annehmen kann.

3. Verfahren zur Reinigung von Wasser, das durch Öl und/ oder Fette verunreinigt ist unter Verwendung der Absorptionsmittel gemäß Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu reinigende Wasser in einem röhrenförmigen Reaktor mit dem Absorptionsmittel versetzt und nach beendeter Absorption die mit den Ölen und/oder Fetten beladenen, auf dem Boden des Reaktors befindlichen Absorptionsmittel abtrennt und das Öl und/oder Fett aus diesen desorbiert.

1

- 1 -

Troisdorf, den 20.3.1981  
OZ: 81016 (3040) Dr.Sk/Ce

5

## DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

Troisdorf, Bez. Köln

Ölabsorptionsmittel zur Wasserreinigung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Absorptionsmittel für Öl und/oder Fette, die als Verunreinigungen im Wasser auftreten können. Das neue Absorptionsmittel hat als Basis eine oberflächenreiche Substanz, die durch die Kombination mehrerer zusätzlicher Eigenschaften gekennzeichnet ist. Das neue Absorptionsmittel eignet sich besonders gut 15 zur Reinigung von Industrieabwässer.

Es ist schon bekannt, oberflächenreiche Verbindungen zur Adsorption von Öl- oder Fettverschmutzungen auf Gewässern einzusetzen, um damit Öle von der Oberfläche des Wassers 20 zu entfernen. Diese Verbindungen sollen leichter als Wasser sein und nach der Adsorption des Öls ebenfalls noch auf dem Wasser schwimmen, damit sie von der Oberfläche des Wassers entfernt werden können. Solche Substanzen werden hauptsächlich zur Reinigung von großflächigen Wasserober- 25 flächen eingesetzt, wie z.B. in Flüssen, Seen oder auch auf

3  
- 2 -

1 dem offenen Meer.

Bei dieser Art der Oberflächenreinigung besteht die Schwierigkeit darin, die mit dem Öl beladene Substanz von 5 der Wasseroberfläche quantitativ zu entfernen. Es ist deshalb auch bereits vorgeschlagen worden, daß auf diese Weise angesammelte Öl auf der Wasseroberfläche zu verbrennen.

Zur Behebung der Nachteile dieser Reinigungsverfahren ist 10 es auch bekannt, Substanzen mit einer größeren Dichte als Wassers zu präparieren, daß sie auf dem Wasser schwimmen, so daß sie das auf der Oberfläche des Wassers schwimmende Öl adsorbieren können. Nach einer gewissen Zeit sinken diese Teilchen dann mit dem adsorbierten Öl auf den Wasser- 15 boden und bleiben dort liegen (vgl. GB-PS 12 82 411). Nach- teilig bei diesem Reinigungsverfahren ist die Tatsache, daß das Öl an diesen sehr kleinen unporösen Teilchen nur ad- sorbiert ist und im Laufe der Zeit ohne Anwendung zusätz- licher Maßnahmen wieder desorbiert und an die Wasserober- 20 fläche gelangt.

Alle diese bekannten Reinigungsverfahren haben weiterhin den Nachteil, daß die verwendeten Adsorptionsmittel sehr kleine Korngrößen besitzen, wodurch ein Aufsammeln der 25 Teilchen erschwert wird und eine Regeneration sowohl des Adsorptionsmittels als auch der adsorbierten Öle nur mit erhöhtem technischen Aufwand möglich ist.

Aufgrund dieser Nachteile eignen sich die bekannten Ad- 30sorptionsmittel und Reinigungsverfahren nicht oder nur im beschränkten Umfang zur Reinigung von Industrieabwässer, die z.B. in der Metall- und Maschinenindustrie anfallen.

Es bestand deshalb die Aufgabe, ein Adsorptionsmittel für 35 Öle und Fette zu finden, das im Moment seines Einsatzes auf

dem Wasser schwimmt, das ein hohes Adsorptionsvermögen für Öle und Fette besitzt und das nach der Öladsorption zu Boden sinkt. Weiterhin soll das gesuchte Material Korngrößen besitzen, die seinen Transport erleichtern und eine Desorption des anhaftenden Öls ermöglichen.

In Erfüllung der genannten Aufgabe wurde nun ein Absorptionsmittel für Öle und Fette gefunden, das durch die im Anspruch 1 genannten Eigenschaften gekennzeichnet ist. Bei diesen neuen Absorptionsmitteln haftet das Öl nicht nur an der Oberfläche der einzelnen Teilchen, sondern dringt in die Teilchen ein und wird im Inneren absorbiert. Die einzelnen mit dem Öl beladenen Teilchen lassen sich dann auf einfache Weise von der Bodenfläche des Behälters, in dem sich das Wasser befindet, entfernen und anschließend auch aufarbeiten.

Das Absorptionsmittel ist eine auf beliebige Art geschäumte oder poröse Festsubstanz, die auf jeden Fall offene Zellen besitzen muß. Sie kann zusätzlich auch noch geschlossene Zellen besitzen; letztere sind jedoch nicht erfundungsrelevant. Die offenen Zellen oder die Porosität können durch einen technischen Prozeß erhalten worden sein; sie können aber auch dem eingesetzten Material aufgrund seiner geologischen Entstehung von Anfang an vorgegeben sein.

Das erfundungsgemäße Absorptionsmittel basiert demzufolge auf einer porösen Grundsubstanz. Diese poröse Grundsubstanz besitzt offene und gegebenenfalls auch geschlossene Zellen oder Luftporen. Der Gehalt an diesen Poren muß so groß sein, daß die Dichte des aufgeschäumten Materials unter 1 liegt. Im ungeschäumten Zustand soll die aufzuschäumende Substanz eine Dichte von mindestens 1,08 besitzen. Je mehr Luftporen in dem aufgeschäumten oder durch andere Maßnahmen erhaltenen porösen Zustand vorhanden sind, um so größer muß die Dichte dieser Grund-

1 substanz im ungeschäumten Zustand sein. Erfindungsgemäß Absorptionsmittel mit einem Anteil von 80 % an offenen Poren müssen aus einer Substanz aufgeschäumt sein, deren Dichte mindestens 1,8 beträgt.

5

Die aufzuschäumende Substanz ist bevorzugt eine anorganisch-oxidische Substanz; darunter fallen hauptsächlich silikatische Verbindungen und Verbindungen auf Basis von Ton. Eine Porenbildung dieser Grundsubstanzen auf natürlichem Wege ist z.B. beim Montmorillonit oder den Bimssteinen erfolgt, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können. Diese natürlichen, porösen Materialien können jedoch auch noch in einem technischen Prozeß weiterverarbeitet sein, bei dem ihre Porosität erhalten oder auch verbessert wurde.

10 Für den erfindungsgemäßen Einsatz ist jedoch wichtig, daß der Anteil an offenen Zellen in dem Material einen unteren Grenzwert, der bei etwa 20 % liegt, nicht unterschreitet. Im Handel sind solche Materialien z.B. als Katalysatoren oder Trägermassen für Katalysatoren erhältlich.

15

20

Die erfindungsgemäß eingesetzten Schäume können jedoch auch vollständig auf synthetischem Wege hergestellt sein: So eignen sich z.B. gewisse Sorten von Blähton oder Blähschiefer oder auch getrocknete Kieselsäuregele, die durch Hydrolyse von Alkoxisilanen erhalten sind, als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel. Auch vollsynthetische, offenporige Schäume können verwendet werden, wie z.B. Phenolharzsäume, wenn ihre Dichte und ihre Porigkeit im erfindungsgemäßen Bereich liegt.

25

30

Wenn die Ausgangsschaumstoffe für die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel neben offenporigen Zellen auch geschlossene Zellen besitzen, dann darf der Anteil dieser Zellen nicht so groß sein, daß der Schaum nach dem Aufsaugen des Öls noch eine Dichte unter 1 besitzt. Der

35

tolerierbare Gehalt an diesen offenen Poren hängt selbstverständlich von der Dichte der geschäumten Substanz und dem Anteil der offenen Poren ab. So kann beispielsweise bei einer Dichte der aufzuschäumenden Substanz von 2,0 der Anteil der geschlossenen Poren 30 % betragen, wenn ebenfalls 30 % an offenen Poren vorhanden sind. Wenn die Dichte der aufzuschäumenden Substanz jedoch 2,5 beträgt, kann der Anteil der geschlossenen Zellen auf nahezu 40 % ansteigen, wenn 30 % offene Zellen in dem aufgeschäumten Material vorhanden sind. Wichtig ist, daß bei vollständiger Beladung der offenen Poren mit dem aufgesaugten Öl oder Fett das spezifische Gewicht des gesamten Materials größer als 1 wird. Diese Bedingung läßt sich leicht aufgrund der physikalischen Daten des geschäumten Materials ermitteln.

15

Außer der Dichte und der Porosität des geschäumten Materials spielt auch dessen Korngröße und Vorbehandlung eine wichtige Rolle für den erfindungsgemäßen Einsatz als ÖlabSORPTIONSMittel. Die günstigste Korngröße hängt dabei von der technischen Durchführung der ÖLentfernung ab. Bereits Körner mit einem Durchmesser von 0,1 mm können eingesetzt werden. Der maximale Durchmesser der Körner soll nach Möglichkeit 50 mm nicht überschreiten. Bevorzugt liegt der Durchmesser der Körner zwischen 0,1 und 15 mm.

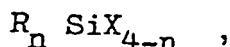
25

Die geometrische Form der Schaumkörper spielt nur eine untergeordnete Rolle. Bevorzugt werden runde oder sphäroide Körper eingesetzt, jedoch können die Körper auch beliebige Raumformen mit unterschiedlichen Kantenlängen aufweisen.

Die Schaumkörper zeigen die erfindungsgemäße Wirkung erst, wenn sie mit siliciumorganischen Verbindungen imprägniert sind. Als siliciumorganische Verbindungen eignen sich haupt-

35

1 sächlich Alkylsilane der allgemeinen Formel



5 in der R für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen und X für OH, Halogen oder eine Alkoxigruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht. Als Halogen kommt hauptsächlich Chlor oder Brom in Frage. Der Index n kann Werte zwischen 1 und 3 annehmen; bevorzugt ist n = 1.

10

Die Imprägnierung der geschäumten Grundsubstanz mit diesen Organosilanen erfolgt auf an sich bekannte Weise. Bevorzugt wird die Imprägnierung mit einer alkoholischen Lösung der Silane durchgeführt. Wenn die Imprägnierung mit Halogenalkylsilanen erfolgt, empfiehlt es sich, die Reaktion in Gegenwart von geringen Mengen Wasser auszuführen. Ein Erhitzen auf 50 bis 150 °C beschleunigt die Imprägnierung; sie kann jedoch auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

15

Als Imprägniermittel eignen sich jedoch auch organofunktionelle Silane, die sich von oben genannten Alkylsilanen dadurch ableiten, daß sie endständig an der Alkylgruppe eine funktionelle Gruppe, wie z.B. Halogen, NH<sub>2</sub> oder 25-O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>- besitzen.



Die Alkylgruppe der Alkylsilane kann aber auch durch eine -NH-Gruppe unterbrochen sein. Die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel besitzen ein hohes Absorptionsvermögen für 30 Öle und Fette. Je nach Anteil der offenen Zellen können sie mehr als 50 % ihres Gewichts an Öl aufsaugen, das sich anschließend auch wieder desorbieren lässt. Die Anwendung erfolgt auf einfache Weise, z.B. indem man die Formkörper auf die Oberfläche eines mit Öl oder Fett verschmutzten 35 Wassers aufbringt und gegebenenfalls langsam röhrt, um einen steten Kontakt mit dem Öl zu erhalten. Die mit Öl

1 und/cder Fett vollgesaugten Körper fallen zu Boden und können von dort auf einfache Weise aufgrund ihrer kompakten Form entfernt werden. Solange noch Absorptionsmittel oben schwimmt, ist noch Ölaufnahme möglich. Auf diese Weise ist 5 es möglich, den Verbrauch des Absorptionsmittels in einfacher Weise zu kontrollieren.

Eine andere Art der Durchführung besteht darin, einen Behälter mit dem Absorptionsmittel zu füllen und durch diesen 10 Behälter das zu reinigende Wasser zu pumpen.

Aus den mit Öl und/oder Fett beladenen Absorptionsmitteln lässt sich das Öl oder Fett leicht entfernen, z.B. durch Behandeln mit Wasserdampf oder Extraktion mit einem Lösungsmittel. Nach einer solchen erfolgten Desorption des Öls 15 und/oder Fettes können die Absorptionsmittel, gegebenenfalls nach einer nochmaligen Imprägnierung, wieder eingesetzt werden. Das desorbtierte Öl oder Fett kann, je nach örtlichen Gegebenheiten, weiter aufgearbeitet oder einer direkten 20 Verwendung zugeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel eignen sich besonders zur Reinigung der Abwasser in der Metall- und Maschinenindustrie. Die dort anfallenden, öl- und/oder fetthaltigen Abwasser werden bisher in großen Klärbecken gelagert, wo sich ein ölhaltiger Schlamm ablagert, der nicht direkt 25 entfernbar ist, sondern erst durch Beimischung von Kalk und Abpressen verfestigt werden muß. Selbst nach einer solchen aufwendigen Aufarbeitung war der Abfall nur auf Sonderdeponien, die jedoch immer ein Umweltschutzproblem darstellen 30 abgelagert werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Absorptionsmittel wird eine solche Aufarbeitung erheblich vereinfacht: Die gesamte Auf- 35arbeitung des Ölschlammes und dessen Lagerung in Sonderde-

1 ponien entfällt. Die mit dem Öl vollgesaugten Absorptionsmittel können leicht abgetrennt werden und ihre gegebenenfalls notwendige weitere Verarbeitung bereitet dem Fachmann keine besonderen Schwierigkeiten.

5

### Beispiel 1

#### 10 A Herstellung des Absorptionsmittels

1000 g eines im Handel erhältlichen Katalysatorträgers in Kugelform der überwiegend aus Quarz besteht mit etwa 35 % offenen Poren, wurden mit einer Lösung aus 225 g Isobutyltrimethoxisilan und 1000 g Methylalkohol während 3 Stunden 15 am Rückfluß gekocht. Nach anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die überschüssige Silan-/Methanol-Lösung abdekantiert und die nassen Kugeln 3 x mit insgesamt 850 g Methanol gewaschen. Nach anschließender Trocknung bei 110 °C und 5 bis 30 mbar wurden 1019 g von mit 20 Organosilan imprägnierten porösen Kugeln erhalten.

B Durchführung der Reinigung ölverschmutzten Wassers  
 1000 g H<sub>2</sub>O und 28,6 g Hydrauliköl wurden intensiv gemischt und emulgiert. In einer Eluiersäule, die zu ca. 2/3 mit 25 der Wasser-Öl-Emulsion gefüllt war, wurden 100 g der entsprechend A hergestellten Kugeln eingeschüttet. Die Kugeln schwammen ohne Ausnahme auf der Flüssigkeitsoberfläche.

Nun wurde die Öl/Wassermischung mit Hilfe einer Pumpe im 30 Kreis geführt. Etwa 4 Minuten nach Beginn des Versuchs hatte sich eine Teilmenge der Kugeln so mit Öl vollgesaugt, daß ein Absinken der beladenen Kugeln erfolgte. Nach insgesamt 10 Minuten waren alle Kugeln beladen und sanken bis auf einige, die sich nicht mehr voll sättigen konnten, in 35 der Flüssigkeit zu Boden.

1 Die ursprünglich sehr trübe Mischung war inzwischen völlig klar geworden, Ölanteile konnten nicht mehr beobachtet werden.

5 Die am Boden befindlichen Kugeln wurden dem Gefäß entnommen und ausgewogen. Es wurde eine Öl-Gewichtsaufnahme von 29 % und eine 6 %ige Wasseraufnahme ermittelt.

#### Beispiel 2

##### 10 A Herstellung des Absorptionsmittels

Zu einer Mischung von 450 g Tetramethoxisilan, 54 g Isobutyltrimethoxisilan und 192 g Methanol wurden 232,5 g einer 0,3 % wässrigen Ammoniaklösung gegeben. Es fällt ein Niederschlag aus, der nach Trocknung bei 110 °C und 10 mbar 15 223 g eines weißen kristallinen Kieselgels ergab. Für den folgenden Versuch wurde eine Siebfraktion von 0,16 bis 0,25 mm hergestellt.

B Durchführung der Reinigung ölverschmutzten Wassers  
20 250 g H<sub>2</sub>O und 7,5 g Hydrauliköl wurden intensiv gemischt.  
Diese milchige Suspension wurde im Kreislauf über einen Trichter mit Filter gepumpt. In das Filter wurde solange portionsweise von dem in A hergestellten Kieselgel gegeben bis das Wasser völlig klar war. Es waren 17,2 g Kieselgel  
25 erforderlich. Dies entspricht einer Ölausnahme von 44 Gew.-%

#### Beispiel 3

##### A Herstellung des Absorptionsmittels

100 g eines im Handel erhältlichen granulierten Kieselgels  
30 mit ca. 1 cm<sup>3</sup>/g Porenvolumen und einer Körnung von ca. 0,2 mm wurden mit einer Lösung von 36 g Isobutyltrimethoxisilan in 200 ml Toluol während 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Festkörper wurde anschließend mit Methanol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach der Trocknung bei 35 110 °C und 10 mbar wurden 110 g hydrophobes Kieselgel erhalten.

*11*  
- 10 -

1 B Durchführung der Reinigung ölverschmutzten Wassers  
Das Verfahren entsprach dem in Beispiel 2B beschriebenen.  
Das Kieselgel nahm 56 Gew.-% Öl auf und es wurde ebenfalls  
völlig klares Wasser erhalten.

5

10

15

20

25

30

35